

## ZUR UMKRISTALLISIERUNG VON AUFGEDAMPFTEN BROMHALTIGEN SELENSCHICHTEN

Von J. KISPÉTER, L. GOMBAY und J. LANG

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Szeged

(Eingegangen am 15. Dezember, 1965).

Es wurde der Umkristallisierungsvorgang von aufgedampften, mit Brom dotierten Selen-schichten während der Wärmebehandlung bis zur Ausbildung der polykristallinen hexagonalen Modifikation mittels gleichzeitiger Messung der spezifischen Leitfähigkeit und der Thermokraft untersucht, und die Ergebnisse durch Oberflächenmikroaufnahmen und Röntgendiffraktions-untersuchungen unterstützt. Die Meßresultate, die daraus berechneten Ladungsträgerkonzentra-tionen und Beweglichkeiten, sowie deren Vergleich mit den Mikro- und Röntgenaufnahmen lassen eine gute Deutung der beschriebenen Umkristallisierungsvorgänge zu.

### Einleitung

Das Kristallisationsverhalten und die Struktur der verschiedenen Modifi-kationen in aufgedampften Selen-schichten bilden den Gegenstand eingehender Untersuchungen, da diese die technischen Eigenschaften der Gleichrichter ent-scheidend beeinflussen [1—4]. Die Ausbildung der hexagonalen polykristallinen Struktur, die im allgemeinen aus der glasig-amorphen Modifikation entsteht, wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst: so durch die Bedingungen des Aufdampfens (besonders durch die Temperatur der Grundplatte) und die Wachstumsgeschwindig-keit, Fremd Beimengungen und Textur der Schicht, d. h. die Lagerung der einzelnen hexagonalen fadenförmigen Kristallindividuen in derselben [5, 6]. Bei der Um-kristallisation tritt sofort die hexagonale Modifikation auf, wie das durch Röntgen-untersuchungen gezeigt wird; mit den unter speziellen Bedingungen entstehenden monoklinen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) Modifikationen ist daher hier nicht zu rechnen [3].

Durch Aufdampfen auf Grundplatten von einer unter 50°C liegenden Tempe-ratur entsteht die amorphe Modifikation. Nach Röntgen- und Elektrondiffraktions-untersuchungen entstehen im amorphen Selen hauptsächlich Ringmoleküle, bzw. dem hexagonalen Selen ähnliche, aber ungeordnete kurze Kettenmoleküle (in Bereichen von etwa 10 Å), je nachdem die Temperatur der Grundplatte niedriger oder höher als die Zimmertemperatur ist [7—9]. Bei Grundplattentemperaturen von höher als 70°C entstehen in die Schicht eingebettete hexagonale Kristallkerne [10], doch bleibt der amorphe Charakter der Schicht bis zu Temperaturen von etwa 130°C erhalten [11].

Die maximale Kernbildungsgeschwindigkeit ist bei 110—120°C (nach [5] bei 90°C), das Maximum der Wachstumsgeschwindigkeit unmittelbar unter dem Schmelz-punkt zu finden [12]. Gewisse Fremd beimengungen begünstigen bei Beginn der Kristallisation die Kernbildung und beschleunigen das Kristallwachstum, während

andere eine hemmende Wirkung ausüben [13]. Die während der Wärmebehandlung aus dem amorphen Selen entstehenden hexagonalen Selenkristalle bestehen aus parallelen spiralförmigen Ketten, innerhalb deren starke kovalente Bindungen, zwischen den Ketten dagegen nur schwache VAN DER WAALSSche Bindungen vorhanden sind, denen der niedrige Schmelzpunkt des Sells zuzuschreiben ist [14, 15].

In der Literatur gibt es zahlreiche Arbeiten, die teils die Struktur der einzelnen Phasen bzw. die Oberflächenstruktur während der Umkristallisierung der Sellschichten mit der Gleichrichterwirkung [16] und den photoelektrischen Eigenschaften [1] in Zusammenhang bringen, teils die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit [17], der optischen Reflexion [6] und Absorption [18] verfolgen und den Zusammenhang zwischen der Kinetik der Kristallisation und den Kristallformen mittels Röntgendiffraktionsuntersuchungen festzustellen trachten [19].

Der Zweck vorliegenden Arbeit war, an für die Herstellung von Selengleichrichtern benützten, mit Brom dotierten Sellschichten die spezifische elektrische Leitfähigkeit und die Thermokraft während des Umkristallisierungsprozesses mittels deren gleichzeitiger Messung zu verfolgen, sowie die Änderungen der Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit aus obigen Daten zu berechnen. Die erhaltenen Ergebnisse sind durch Oberflächenmikroaufnahmen und Röntgendiffraktionsuntersuchungen der Textur unterstützt.

### Experimentelles

Bei unseren Untersuchungen wurde ein für die Herstellung von Selengleichrichtern allgemein verwendetes Selen mit 0,1 Atom-% Bromgehalt verwendet, welches wir von Reinstselen herstellten. Nach spektralanalytischen Untersuchungen konnten im Reinstselen folgende Verunreinigungen in geringeren als den angegebenen ppm-Konzentrationen nachgewiesen werden: 2 Si, 2 Te, 2 Cd, 1 Hg, 2 Fe, 1 Mn, 5 Mg, 5 Sn, 5 Sb, 2 As, 1 Bi, 1 Cu und 1 Ni. Die Proben wurden in Vakuum

von  $10^{-3}$  Torr, durch Aufdampfen auf 5 mm breite Quarzplatten von  $120^{\circ}\text{C}$  Temperatur in einer Schichtdicke von  $50\mu$  hergestellt und zur Sicherung des ohmischen Kontaktes mit aufgedampften Goldelektroden im Abstände von 18 mm versehen [20].

Die zur Messung der spezifischen Leitfähigkeit und der Thermokraft benützte Einrichtung zeigt Fig. 1. Die Proben  $Pr$  wurden zwischen zwei, an einem Quarzstab  $a$  angebrachten Messingblöcken  $C$  eingebaut, deren eines durch den Heizkörper  $H$  erwärmt werden konnte. Zur Verbindung mit den Elektroden dienten mit Federn versehene Goldnadelsonden, die es ermöglichten, abwechselnd den Widerstand und die Thermokraft der Schicht:

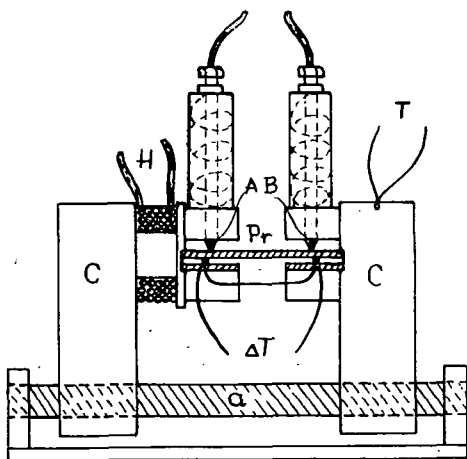


Fig. 1. Einrichtung zur Messung der spezifischen Leitfähigkeit und der Thermokraft.

zwischen den Punkten *A* und *B* zu bestimmen. Die Temperatur *T* der Probe sowie die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen deren Endpunkten wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement von 0,2 mm Durchmesser gemessen, weil dadurch die durch Wärmeleitung verursachten Fehler vermindert werden konnten. Die Einrichtung befand sich in einem Thermostat, dessen Temperatur von 30°C bis 200°C um 20°C/Stunde gesteigert wurde.

Der Widerstand der Proben, der in Kenntnis der geometrischen Daten die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit ermöglichte, wurde mit einem Megohmmeter Typ. EMG bei einer Feldstärke von  $75 \text{ Vcm}^{-1}$  nach je 10°C Temperaturerhöhung gemessen und die Thermospannung mittels eines entsprechend umgebauten Feussner-Kompensators ebenfalls in Abständen von je 10°C bestimmt. Die mittlere Thermokraft wurde bei jeder Messung aus den mit einer Änderung der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  um 0,5°C/Minute für  $\Delta T = 1, 2$  und 3°C erhaltenen Werten berechnet.

Im Laufe des beschriebenen Umkristallisierungsprozesses wurden nach Erreichung der Temperaturen 60°C, 100°C, 150°C und 200°C einzelne Proben aus dem Thermostat entfernt und schnell abgekühlt. Von den Proben wurden vor der Wärmebehandlung sowie nach Erreichen der angegebenen Temperaturen Oberflächenmikroaufnahmen mit einem Zeiss-schen Metallmikroskop hergestellt und dieselben Proben einer Röntgendiffraktionsuntersuchung unterworfen. Zur Bestimmung der Textur der Schichten wurden mit dem Diffraktometer Aufnahmen in den ersten fünf Spektrallinien [(100), (101), (110), (102) und (111)] entsprechenden Winkelbereichen hergestellt. Aus den Intensitätsverhältnissen des Spektrums konnte auf Grad und Richtung der Orientation geschlossen werden.

### *Meßergebnisse und deren Deutung*

Die Werte der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und der Thermokraft  $\varphi_p$ , welche Durchschnittswerte aus Messungen an 6 Proben, im Temperaturbereich 30°C—200°C in Abständen von je 10°C darstellen, enthält Fig. 2. Aus diesen Werten können mit Benützung der in [21] gegebenen Zusammenhänge, Konzentration *p* und Beweglichkeit  $\mu_p$  der Löcher berechnet werden, die ebenfalls in Fig. 2 eingezeichnet sind.

Die logarithmisch dargestellten Werte der spezifischen Leitfähigkeit (Kurve  $\sigma$ ) ergeben drei wohl unterscheidbare gerade Abschnitte, woraus geschlossen werden kann, daß die Umkristallisierung in drei Hauptphasen vor sich geht, denen auf Grund des Zusammenhanges  $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/2kT)$  verschiedene „Aktivierungsenergien“  $\Delta E$  der Kristallisation zugeschrieben werden können, wie es sich aus der verschiedenen Steigung der  $\ln \sigma = f(1/T)$  darstellenden Geraden ergibt.

Die Werte der Thermokraft (Kurve  $\varphi_p$ ) sinken bis zu etwa 120°C (Beendigung der zweiten Phase der Umkristallisierung) nahezu exponentiell, über 120°C langsamer, jedoch ist auch diese Änderung gut meßbar. Dies ist deshalb zu betonen, weil die Ergebnisse der Thermokraftmessungen von der Änderung der Ladungsträgerkonzentration nur in geringem Maße abhängen [22]; bei der Umkristallisierung ist aber die Änderung der Ladungsträgerkonzentration besonders bis 120°C stark, und entspricht nahezu der Änderung der spezifischen Leitfähigkeit, wie dies aus der Kurve *p* ersichtlich ist. So erscheint der Kristallisierungsprozess außer der spezifischen Leitfähigkeit auch durch die Thermokraft entsprechend charakterisiert.

Die Kurve  $\mu_p$  der Beweglichkeit zeigt bis etwa 80°C, dem steilen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit, eine starke Abnahme, den nach einem Minimum eine nahezu lineare Zunahme bis zu 200°C folgt.

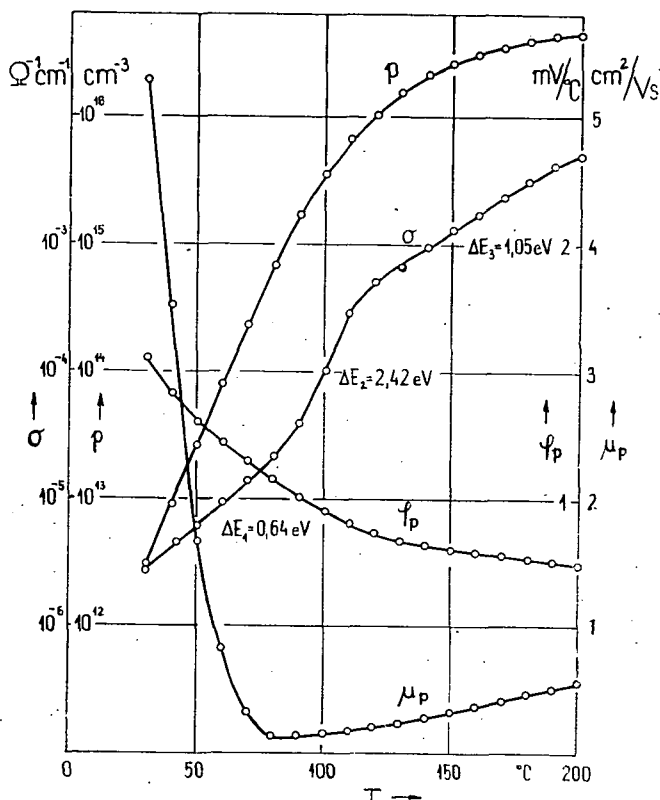
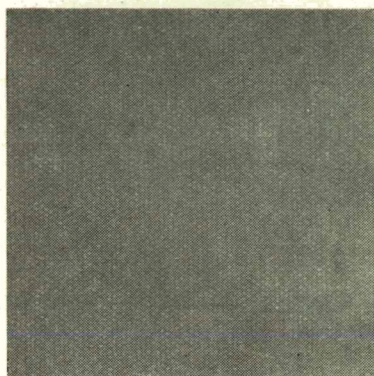
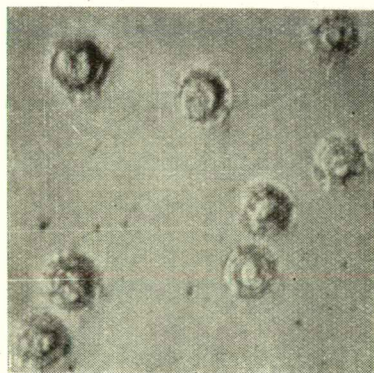


Fig. 2. Änderung der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$ , der Thermokraft  $\varphi_p$ , der Lochkonzentration  $p$ , und der Lochbeweglichkeit  $\mu_p$  während der Umkristallisierung.

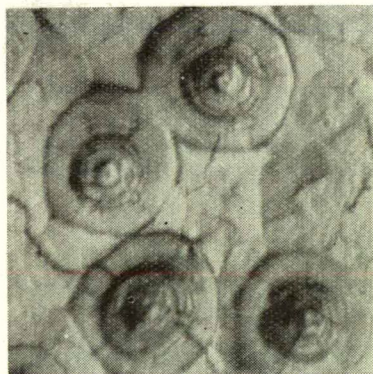
Die mit dem Metallmikroskop hergestellten Oberflächenaufnahmen zeigen Fig. 3 a–e. Fig. 3a entspricht den Aufnahmen von Selen-schichten ohne Wärmebehandlung bzw. auch dem Temperieren bis 60°C und zeigt eine für das amorphe Selen charakteristische strukturlose Oberfläche. Nach der Wärmebehandlung bis 100°C (Fig. 3b) erscheinen in größeren Abständen für den Beginn der Kristallisation charakteristische abgesonderte kleine Sphärolithe mit konzentrischen Schalen. Bei bis 150°C (Fig. 3c) bzw. 200°C (Fig. 3d) temperierten Proben ist das Wachsen der Sphärolithe zu beobachten, die im letzteren Falle fast die ganze Oberfläche einnehmen. Fig. 3e zeigt einen einzigen Sphärolith einer bis 200°C temperierten Probe in 1000-facher Vergrößerung. Es sind zahlreiche Risse zu beobachten, da das Selen bei dem Übergang in den kristallinen Zustand eine Volumenabnahme von 11%



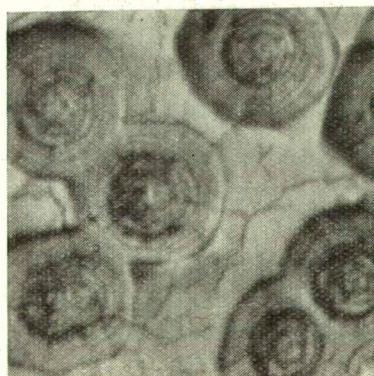
a)



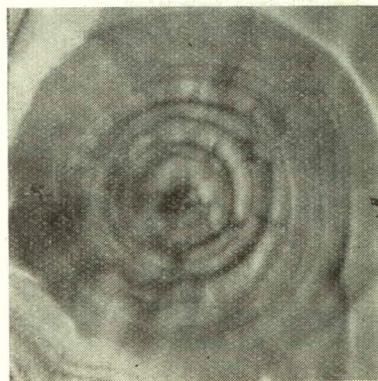
b)



c)



d)



e)

Fig. 3. Oberflächenmikroaufnahmen des Selen während der Umkristallisierung: a) Proben ohne Wärmebehandlung und nach Wärmebehandlung bis 60 °C, b) nach Wärmebehandlung bis 100 °C, c) bis 150 °C, d) bis 200 °C (400-fache Vergrößerung), e) bis 200 °C (1000-fache Vergrößerung).

aufweist. Die Risse sind infolge des langsamen Kristallisationsprozesses ausgeheilt und zeigen makroskopisch eine glatte, glänzende Oberfläche.

Die Röntgendiffraktionsuntersuchungen an den oben besprochenen Proben, die im Auftrage der Gleichrichterfabrik „Konverta“ im Forschungsinstitut für Fernmeldetechnik durchgeführt wurden, zeigen interessante Änderungen in Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung. Die nicht bzw. bis 60°C temperierten Selenschichten sind noch amorph. Die ersten Zeichen der Kristallisation erscheinen bei den bis 100°C temperierten Proben, bei welchen die Reflexion der (101)-Flächen zu beobachten ist. In diesem Zustande ist die Reflexion noch breit, woraus geschlossen werden kann, daß die Orientierung noch unvollkommen ist bzw. sich nur auf kleine Gebiete erstreckt. Bei den bis 150°C temperierten Proben erscheinen bereits alle untersuchte Linien, doch kann auf Grund der Intensitätsverhältnisse gefolgert werden, daß die Schicht auch jetzt erst teilweise orientiert ist. Die Orientation erscheint erst bei den bis 200°C temperierten Proben scharf ausmessbar, bei denen die Kristallisation schon vorgeschritten ist.

In der ersten Phase der Umkristallisation (etwa bis 80°C), wo sowohl nach den Oberflächenaufnahmen als den Röntgendiffraktionsuntersuchungen die Schicht noch amorph ist, steigt die Leitfähigkeit  $\sigma$  mit der Temperaturzunahme; die aus unabhängig durchgeführten Thermokraftmessungen berchnete  $p$ -Konzentration zeigt eine ähnliche Änderung. Die Beweglichkeit  $\mu_p$  nimmt — wahrscheinlich bis zum Auftreten der hexagonalen Modifikation — schnell ab. Die für diesen Abschnitt charakteristische Aktivierungsenergie der Kristallisation  $\Delta E_1 = 0,64$  eV hängt wahrscheinlich mit der anomalen spektralen Sensibilität des amorphen Sels zusammen, da die optische Absorption bei Photonenenergien von etwa 0,6 eV äußerst intensiv ist [23].

In der zweiten Phase der Umkristallisierung (im Intervalle von etwa 80°C bis 120°C) ist eine rasche Zunahme der Leitfähigkeit  $\sigma$  und der  $p$ -Konzentration zu beobachten. Die Beweglichkeit  $\mu_p$  steigt nach einem Minimum bei etwa 80°C langsam an. Nach den Oberflächenaufnahmen und den Röntgendiffraktionsuntersuchungen beginnt in dieser Phase die Bildung der hexagonalen Modifikation, d. h. die Verbindung der kurzen unorientierten Kettenmoleküle der untersuchten Schichten zu längeren spiralen Kettenmolekülen ohne stärkere Orientierung. Diese Annahme scheint auch durch die Aktivierungsenergie der Kristallisation  $\Delta E_2 = 2,42$  eV unterstützt, da die Bindungsenergie zwischen zwei Atomen derselben Kette 2,5 eV beträgt [4].

In der dritten Phase der Umkristallisierung erfolgt hauptsächlich die parallele Orientierung der langen Kettenmoleküle, was durch die Oberflächenaufnahmen und die Röntgendiffraktionsuntersuchungen bestätigt wird und in dem langsameren Anstieg der Werte von  $\sigma$ ,  $p$  und  $\mu_p$  zum Ausdruck kommt.

Es ist zu bemerken, daß der Umkristallisationsvorgang u. a. durch die Temperatur der Grundplatte bei dem Aufdampfen der Schicht, sowie durch den Ausmaß der Dotation stark beeinflußt wird. Zur weiteren Klärung dieser Einflüsse sind Untersuchungen im Gange.

\* \* \*

Die Verfasser sind Herrn Professor A. BUDÓ, Direktor des Instituts, für sein ständiges förderndes Interesse, ferner der Gleichrichterfabrik „Konverta“ und dem Forschungsinstitut für Fernmeldetechnik für die Röntgendiffraktionsuntersuchungen zu aufrichtigen Dank verpflichtet.

# Литература

- [1] Blankenburg, L., G. Dietzel, P. Görlich, A. Krohs: Jena. Jb. 1958 II, 115.
- [2] Semiletow, S. A.: Kristallografiya 4, 629 (1959).
- [3] Moenke—Blankenburg, L.: Jena. Jb. 1959 I, 211.
- [4] Moenke—Blankenburg, L.: Jena. Jb. 1963 II, 487.
- [5] Keck, P. H.: J. Opt. Soc. Amer. 42, 221 (1952).
- [6] Kodeš, J., J. Kroczeck, J. Slavik: Acta Technica — Praha Nr. 4, 132 (1959).
- [7] Richter, H., F. Herre: Naturwissenschaften 44, 31 (1957).
- [8] Friedmann, H.: Z. Naturforschg. 11a, 373 (1956).
- [9] Richter, H., W. Kulcke, H. Specht: Z. Naturforschg. 7a, 511 (1952).
- [10] Keck, P. H.: J. Opt. Soc. Amer. 41, 53 (1951).
- [11] Nasledow, D. N., V. A. Dorin, U. M. Dikina: Zh. Tekh. Fiz. 25, 29 (1951).
- [12] Henkels, H. W.: J. Appl. Phys. 22, 1265 (1951).
- [13] Görlich, P.: Photoeffekte, Bd. 2 (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1963) S. 192.
- [14] Bradley, A. J.: Phil. Mag. 48, 477 (1924).
- [15] Straumanis, M.: Z. Krist. 102, 482 (1940).
- [16] Eckart, F., A. Schmidt: Ann. Physik 16, 134 (1955).
- [17] Šanderova, V., J. Kroczeck, J. Slavik: Acta Technica — Praha Nr. 2, 117 (1961).
- [18] Gilileo, M. A.: J. Chem. Phys. 19, 1251 (1951).
- [19] Mamedow, K. P., Z. D. Nuriewa: Kristallografiya 9, 271 (1964).
- [20] Nyland, C. M.: Philips Res. Rep. 3, 259 (1954).
- [21] Gombay, L., J. Gyulai, J. Kispéter, J. Lang: Acta Phys. et Chem. Szeged 8, 30 (1962).
- [22] Gobrecht, H., A. Tausend: Proceeding of the International Conference on the Physics of Semiconductor, Paris, 1189 (1964).
- [23] Dresner, J.: J. Phys. Chem. Solids 25, 505 (1964).

## О ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИСПАРЕННЫХ СЛОЕВ БРОМОСОДЕРЖАЩЕГО СЕЛЕНА

И. Кишнэтэр, Л. Гомбай, Я. Ланг

Была исследована перекристаллизация термообработкой загрязненного с бромом аморфного слоя селена в его гексагональную поликристаллическую модификацию. Перекристаллизация осуществлена с одновременным измерением электрической удельной проводимости и термической силы. Результаты измерений закреплены поверхностными микросъемками и рентгеновыми дифракционными исследованиями. Результаты измерений, а также полученные из них несущие заряд концентрации и подвижности вместе с данными поверхностных срезов и рентгеновой дифракции хорошо интерпретируют процесс перекристаллизации.